

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. November 2001 (15.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/85816 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 287/00, 279/02, C08L 51/04, 53/02, 25/06 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04960 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Mai 2001 (03.05.2001) (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 22 504.7 10. Mai 2000 (10.05.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DESBOIS, Philippe [FR/DE]; Immengartenstrasse 31a, 67487 Maikammer (DE). SCHADE, Christian [DE/DE]; Lisztstr. 142, 67061 Ludwigshafen (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, 67112 Mutterstadt (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/85816 A1

(54) Title: ANIONICALLY POLYMERISED, IMPACT-RESISTANT POLYSTYRENE WITH CAPSULE PARTICLE MORPHOLOGY

(54) Bezeichnung: ANIONISCH POLYMERISIERTES, SCHLAGZÄHES POLYSTYROL MIT KAPSELTEILCHENMORPHOLOGIE

(57) Abstract: The invention relates to an anionically polymerised, impact-resistant polystyrene with a dispersed plasticiser phase, comprising particles with capsule particle morphology and method for production thereof.

(57) Zusammenfassung: Ein anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol mit einer dispersen Weichphase die Teilchen, die eine Kapselteilchenmorphologie aufweisen, enthält sowie Verfahren zu dessen Herstellung.

Anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol mit Kapsel-
teilchenmorphologie

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol mit einer dispersen Weichphase die Teilchen, die eine Kapselteilchenmorphologie aufweisen, enthält sowie Verfahren zu
10 dessen Herstellung.

Zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol sind verschiedene kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren in Lösung oder Suspension bekannt, wie in Ullmanns Enzyklopädie, Vol. A21, VCH
15 Verlagsgesellschaft Weinheim 1992, Seiten 615-625, beschrieben. Bei diesen Verfahren wird ein Kautschuk, üblicherweise Polybutadien in monomerem Styrol gelöst und das Styrol durch thermische oder peroxidische Initiation radikalisch polymerisiert. Neben der Homopolymerisation von Styrol findet auch
20 eine Ppropfpolymerisation von Styrol auf Polybutadien statt. Durch die Bildung von Polystyrol und die gleichzeitige Abnahme des monomeren Styrol findet eine "Phaseninversion" statt. Morphologie, Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung der dispersen Kautschukteilchen bestimmen die Eigenschaften des
25 schlagzähnen Polystyrols. Sie hängen von verschiedenen Verfahrensparametern, wie Viskosität der Kautschuklösung und Scherkräfte beim Rühren ab.

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsmechanismen zwischen der
30 radikalischen und der anionischen Polymerisation von Styrol sind die von der radikalischen Herstellung von schlagzähem Polystyrol bekannten Verfahrensparameter nicht direkt auf die anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Kautschuken übertragbar. So kann beispielsweise nicht ausschließlich Homopolybutadien
35 eingesetzt werden, da bei der anionischen Polymerisation von Styrol keine Ppropfreaktionen auftreten.

Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen durch anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Styrol-
40 Butadien-Blockcopolymeren ist beispielsweise aus DE-A 42 35 978, DE-A-42 35 978, WO 96/18666, WO 96/18682, WO 99/40135 oder US 4 153 647 bekannt. Die erhaltenen schlagzäh modifizierten Produkte weisen gegenüber den durch radikalische Polymerisation erhaltenen Produkten geringere Restmonomeren- und Oligomeren-
45 gehalte auf. In der Regel bildet die disperse Weichphase eine Zellteilchenmorphologie aus.

In der WO 98/07766 wird die kontinuierliche Herstellung von schlagzäh modifizierten Formmassen unter Verwendung von Styrol-Butadien-Kautschuken beschrieben. Die Kautschuke wurden unter Verwendung von retardierend wirkenden Zusätzen, wie Erdalkali-
5 metall-, Zink- und Aluminiumalkylen in Styrol als Lösungsmittel anionisch polymerisiert. Sie enthalten jedoch in den Butadienblöcken stets geringe Mengen einpolymerisiertes Styrol.

Die WO 99/67308 beschreibt anionisch polymerisiertes, schlagzähes
10 Polystyrol mit hoher Steifigkeit und Zähigkeit und einer Zellteilchenmorphologie.

Aufgabe der Erfindung war es, ein anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol mit hohem Glanz bereitzustellen sowie
15 ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Demgemäß wurde ein anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol gefunden, das eine disperse Weichphase mit Teilchen, die eine Kapselteilchenmorphologie aufweisen, enthält.

20 Vorzugsweise besteht die disperse Weichphase zu mindestens 90, insbesondere mindestens 95 Volumenprozent aus Teilchen mit einer Kapselteilchenmorphologie.

25 Das erfindungsgemäße, schlagzähne Polystyrol kann durch anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymeren und einem anionischen Polymerisationsinitiator erhalten werden, wobei das Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymere einen Styrolblockanteil im Bereich von 40 bis
30 60 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 45 bis 55 Gew.-% aufweist.

Besonders bevorzugt werden hierzu Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymere mit einem Styrolblock S mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 20000 bis 200000 g/mol und
35 einen Butadienblock B mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 30000 bis 300000 g/mol verwendet.
Die Übergänge zwischen den Blöcken S und B können sowohl scharf getrennt oder auch verschmiert sein.

40 Aufgrund der anionischen Polymerisation ist es möglich, schlagzähes Polystyrol mit weniger als 50 ppm, insbesondere weniger als 10 ppm an monomeren Styrol zu erhalten. In der Regel enthält anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol keine cyclischen Oligomeren.

45

In der Regel zeigen schlagzähe Polystyrole mit einem höheren Anteil an Teilchen mit Kapselteilchenmorphologie einen höheren Glanz. Sie können mit anionisch oder radikalisch polymerisiertem, glasklarem oder schlagzähnen Polystyrol abgemischt werden. Zur Verbesserung der Schlagzähigkeit werden sie bevorzugt mit anionisch oder radikalisch polymerisiertem, schlagzähnen Polystyrol mit Zellteilchenmorphologie abgemischt.

Anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol bei dem die disperse Weichphase aus 95 bis 99 Volumenprozent mit einer Kapselteilchenmorphologie und 1 bis 5 Volumenprozent mit einer Zellteilchenmorphologie besteht, zeigen ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil hinsichtlich Glanz und Schlagzähigkeit.

15 Sie können durch anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines anionischen Polymerisationsinitiators und einer Mischung eines Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymeren mit einem Styrolblockanteil im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 55 Gew.-% und einem Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblock-20 copolymeren mit einem Gesamtstyrolgehalt im Bereich von 5 bis 75 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 25 bis 50 Gew.-% direkt hergestellt werden. Es ist auch möglich, das anionisch polymerisierte, schlagzähe Polystyrol mit Zellteilchenmorphologie anschließend mit dem oben beschriebenen Styrol-Butadien-Styrol-25 Dreiblockcopolymer oder einem schlagzähnen Polystyrol mit einer Zellteilchenmorphologie zu mischen.

Die eingesetzten Styrol-Butadien-Blockcopolymeren sind bevorzugt mit einem Alkohol oder Phenol als Kettenabbruchmittel ver-30 schlossen worden.

Der Restbutadiengehalt der verwendeten Styrol-Butadien-Block-35 copolymeren sollte unter 200 ppm, bevorzugt unter 50 ppm, insbesondere unter 10 ppm liegen.

35 Das Styrol-Butadien-Copolymer kann in Styrol und gegebenenfalls weiterem Lösungsmittel gelöst werden und direkt für die Polymerisation von Styrol in Gegenwart des Styrol-Butadien-copolymers zur Herstellung des schlagzähnen Polystyrols verwendet werden.

40 Der Gehalt an Styrol-Butadien-Blockcopolymer, bezogen auf das schlagzähe Polystyrol, beträgt zweckmäßigerweise 5 bis 25 Gew.-%.

Der Umsatz, bezogen auf Styrol der Hartmatrix beträgt in 45 der Regel über 90 %, bevorzugt über 99%. Das Verfahren kann prinzipiell auch zu einem vollständigen Umsatz geführt werden.

Anstelle von Styrol können auch andere vinylaromatischen Monomeren für die Polymerisation der Hartmatrix oder der Styrolblöcke in den Blockcopolymeren verwendet werden. Beispielsweise eignen sich auch Styrol, α -Methylstyrol, p -Methylstyrol, Ethylstyrol, 5 tert.-Butylstyrol, Vinyltoluol, 1,2-Diphenylethylen oder 1,1-Diphenylethylen oder Mischungen. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.

Anstelle von Butadien können die Kautschuke auch andere Diene, 10 beispielsweise 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethyl-butadien, Isopren oder Mischungen davon, enthalten.

Üblicherweise werden als anionische Polymerisationsinitiatoren mono-, bi- oder multifunktionellen Alkalimetallalkyle, -aryle 15 oder -aralkyle eingesetzt. Zweckmäßigerweise werden lithium-organische Verbindungen eingesetzt wie Ethyl-, Propyl-, Iso-propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert.-Butyl-, Phenyl-, Diphenylhexyl-, Hexamethylendi-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Polystyryl-lithium oder die multifunktionellen 1,4-Dilithiobutan, 1,4-di-20 lithio-2-butene oder 1,4-Dilithiobenzol. Die benötigte Menge an Alkalimetallorganyl richtet sich nach dem gewünschten Molekulargewicht, der Art und Menge der weiteren eingesetzten Metallorganyle sowie der Polymerisationstemperatur. In der Regel liegt sie im Bereich von 0,002 bis 5 Molprozent bezogen auf Gesamt-25 monomerenmenge.

Die Polymerisation kann in Abwesenheit oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Als Lösungsmittel werden bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol oder Cumol verwendet. Besonders bevorzugt wird Toluol verwendet.

Bevorzugt wird die Polymerisation bei einem Lösungsmittelanteil von weniger als 40 Gewichtsprozent durchgeführt. Zur 35 Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit können hierfür polymerisationsgeschwindigkeitsvermindernde Zusätze, sogenannte Retarder wie in WO 98/07766 beschrieben, zugegeben werden. Bevorzugt setzt man Magnesium-, Aluminium- oder Zinkorganyle alleine oder in Mischungen als Retarder ein.

40 Geeignete Magnesiumorganyle sind solche der Formel R_2Mg , wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1-C_{20} -Alkyl oder C_6-C_{20} -Aryl bedeuten. Bevorzugt werden Dialkylmagnesiumverbindungen, insbesondere die als Handelsprodukte verfügbaren. 45 Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- oder Octylverbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt wird das in Kohlenwasserstoffen lösliche (n-Butyl)(s-Butyl)magnesium eingesetzt.

Als Aluminiumorganyle können solche der Formel R_3Al verwendet werden, wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1-C_{20} -Alkyl oder C_6-C_{20} -Aryl bedeuten. Bevorzugte Aluminiumorganyle sind die Aluminiumtrialkyle wie Triethyl-
5 aluminium, Tri-iso-Butylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tri-n-hexylaluminium. Besonders bevorzugt wird Triisobutylaluminium eingesetzt. Als Aluminiumorganyle können auch solche verwendet werden, die durch teilweise oder vollständige Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse oder Oxidation von
10 Alkyl- oder Arylaluminiumverbindungen entstehen. Beispiele sind Diethylaluminium-ethoxid, Diisobutylaluminium-ethoxid, Diisobutyl-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)aluminium (CAS-Nr. 56252-56-3), Methylaluminoxan, isobutyliertes Methylaluminoxan, Isobutylaluminoxan, Tetraisobutylaluminoxan oder
15 Bis(diisobutyl)aluminiumoxid.

Die molaren Verhältnisse von Retarder zu Polymerisationsinitiator können in weiten Grenzen variiert werden und richten sich vor allem nach der gewünschten Retardierungswirkung, der Polymerisationstemperatur, der Monomerzusammensetzung und -konzentration sowie dem gewünschten Molekulargewicht, zweckmäßigerweise wählt man ein molares Verhältnis von Retarder zu Polymerisationsinitiator im Bereich von 0,2 : 1 bis 10 : 1.

25 Besonders bevorzugt führt man die Polymerisation des Styrol in Gegenwart einer Trialkylaluminium- oder Dialkylmagnesium-verbindung durch.

Zur Erhöhung der Reißdehnung kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Mineralöl, bezogen auf das schlagzähe Polystyrol, zugesetzt werden.

Die Polymerisation der Styrolhartmatrix kann absatzweise oder kontinuierlich in Rührkesseln, Kreislaufreaktoren, Rohrreaktoren, 35 Turmreaktoren oder Ringscheibenreaktoren polymerisiert werden, wie in WO 97/07766 beschrieben. Bevorzugt wird die Polymerisation kontinuierlich in einer Reaktoranordnung aus mindestens einem rückvermischenden (z.B. Rührkessel) und mindestens einem nicht rückvermischenden Reaktor (z.B. Turmreaktor) durchgeführt.

40 Nach Beendigung der Polymerisation der Styrolhartmatrix wird bevorzugt mit einer protischen Substanz, beispielsweise Alkohole, wie Isopropanol, Phenole, Wasser oder Säuren, wie wässriges Kohlendioxid abgebrochen.

Es kann zweckmäßig sein, durch entsprechende Temperaturlösung und/oder durch Zusatz von Peroxiden, insbesondere solche mit hoher Zerfallstemperatur wie beispielsweise Dicumylperoxid, eine Vernetzung der Kautschukpartikel zu erreichen. Die Peroxide 5 werden hierbei nach Beendigung der Polymerisation und gegebenenfalls Zugabe des Kettenabbruchmittels und vor der Entgasung zugegeben. Bevorzugt erfolgt jedoch nach der Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 300°C eine thermische Vernetzung der Weichphase.

10

Den erfindungsgemäßen Polymeren können weitere übliche Hilfsmittel wie Stabilisatoren, Gleitmittel, Flammenschutzmittel, Antielektrostatika etc. zugesetzt werden.

15 Das erfindungsgemäße, schlagzähe Polystyrol eignet sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

Beispiele

20 Meßmethoden:

Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in Tetrahydrofuran und Auswertung der erhaltenen Chromatogramme unter Verwendung 25 einer Polystyrol- bzw. Polybutadieneichung ermittelt.

Der Styrolgehalt und der 1,2-Vinylgehalt des Butadienanteils im Kautschuk wurde durch Auswertung der ^1H -Kernresonanzspektroskopischen Daten bestimmt.

30

Für die mechanischen und physikalischen Messungen der schlagzähen Polystyrole wurden gepreßte (DIN 16770 - Teil 1) bzw. gespritzte (ISO 3167) Probenkörper hergestellt. Die Streckspannung und Reißdehnung wurden bei 23°C nach DIN 53455 bestimmt. Die Lochkerbschlagzähigkeit wurde nach DIN 53753 bei 23°C an gepressten Probenkörpern mit den Abmessungen 50 mm * 6 mm * 4 mm (Lochdurchmesser: 3 mm) durchgeführt. Falls nicht anders vermerkt, wurden die Messungen an gepreßten Probenkörpern durchgeführt.

40 Die Glanzmessungen erfolgten mit einem Reflektometer micro-TRI-gloss der Firma BYK-Gardener. Die Glanzwerte sind Reflektometerwerte, die nach DIN 67530 bestimmt wurden.

Alle eingesetzten Monomeren und Lösungsmittel wurden über 45 Aluminiumoxid bzw. Molekularsieb getrocknet.

Synthese von Kautschuklösungen

Beispiel K1: (Butadien-Styrol-Zweiblockcopolymer mit Blocklängenverhältnis 100/85)

5

In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 3024 g Butadien versetzt. Die Mischung wird auf 40°C aufgewärmt und bei dieser Temperatur mit 126 ml einer 0,24 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in 10 Cyclohexan versetzt. Die Lösung wird auf 44°C erwärmt und nach 31 Minuten werden 2873 g Styrol zum Reaktionsansatz zugegeben. Nach 53 Minuten verfärbt sich die Reaktionslösung orange, die maximale Innentemperatur betrug 55,8°C. Nach weiteren 80 Minuten wurde die Reaktionslösung bei einem Feststoffgehalt von 15 30,3 Gew.-% mit 2,1 g Isopropanol abgebrochen und durch Zugabe von 17,2 kg Styrol auf einen Feststoffgehalt von 16,2 Gew.-% verdünnt.

Das Blockcopolymere besaß nach GPC-Analyse eine monomodale 20 Verteilung. Die Blocklängen B/S sind 100/85 kg/mol. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Nach $^1\text{H-NMR}$ lag der Butadienanteil des Blockcopolymeren zu 11,5 % in der 1,2-Vinylform vor. Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Blockcopolymeren in Toluol betrug 19,4 mPas*S.

25

Beispiel K2: (Butadien-Styrol-Zweiblockcopolymer mit Blocklängenverhältnis 130/105)

In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes 30 Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 3290 g Butadien versetzt. Die Mischung wurde auf 40°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 114 ml einer 0,24 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde auf 50°C erwärmt und nach 83 Minuten wurden 2607 g Styrol zum Reaktionsansatz gegeben. Die 35 maximale Innentemperatur betrug 54,6°C. Nach weiteren 77 Minuten wurde die Reaktionsmischung mit 1,7 g Isopropanol bei einem Feststoffgehalt von 30,9 Gew.-% abgebrochen und mit 17,2 kg Styrol auf einen Feststoffgehalt von 16,0 Gew.-% verdünnt.

40 Das erhaltene Blockcopolymere zeigte nach GPC-Analyse eine monomodale Verteilung. Die Blocklängen für B/S betrugen 130/105 kg/mol. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Nach $^1\text{H-NMR}$ lag der Butadienanteil des Kautschuks zu 11,2 % in der 1,2-Vinylform vor. Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen 45 Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 26,3 mPas*S.

Beispiel K3: (Butadien-Styrol-Zweiblockcopolymer mit Blocklängenverhältnis 160/95)

In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes
5 Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 3570 g Butadien versetzt.
Die Mischung wurde auf 40°C aufgewärmt und bei dieser Temperatur
mit 101 ml einer 0,24 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in
Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde auf 42,3°C erwärmt und nach
35 Minuten wurden 2328 g Styrol zum Reaktionsansatz zugegeben.
10 Nach 28 Minuten verfärbte sich der Reaktionsansatz orange. Die
maximale Innentemperatur betrug 56,3°C. Nach weiteren 117 Minuten
wurde der Reaktionsansatz mit 1,6 g Isopropanol bei einem Fest-
stoffgehalt von 30,5 Gew.-% abgebrochen und mit 17,2 kg Styrol
auf einen Feststoffgehalt von 16,0 Gew.-% verdünnt.
15 Das Blockcopolymere besaß nach GPC-Analyse eine monomodale Ver-
teilung. Die Blocklängen B/S betrugen 160/95 kg/mol. Der Rest-
butadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Nach ¹H-NMR lag der
Butadienanteil des Kautschuks zu 11,6 % in der 1,2-Vinylform vor.
20 Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks in
Toluol betrug 55,9 mPas*S.

Beispiel K4: (Butadien-Styrol-Zweiblockcopolymer mit Blocklängen-
verhältnis 220/70)

25 In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes
Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 4474 g Butadien versetzt.
Die Mischung wurde auf 40°C erwärmt und bei dieser Temperatur
mit 75,3 ml einer 0,24 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in
30 Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde auf 45°C erwärmt und nach
70 Minuten wurden 1424 g Styrol zum Reaktionsansatz zugegeben.
Nach 20 Minuten verfärbte sich der Reaktionsansatz orange. Die
maximale Innentemperatur betrug 58°C. Nach weiteren 117 Minuten
wurde der Reaktionsansatz mit 1,2 g Isopropanol bei einem Fest-
35 stoffgehalt von 30,2 Gew.-% abgebrochen und mit 17,2 kg Styrol
auf einen Feststoffgehalt von 16,1 Gew.-% verdünnt.

Das Blockcopolymere besaß nach GPC-Analyse eine monomodale Ver-
teilung. Die Blocklängen B/S betrugen 220/70 kg/mol. Der Rest-
40 butadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Nach ¹H-NMR lag der
Butadienanteil des Kautschuks zu 12,0 % in der 1,2-Vinylform
vor. Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks
in Toluol betrug 64,2 mPas*S.

Beispiel K5: (S-B-S-Dreiblockcopolymer mit Blocklängenverhältnis
15/120/70)

In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes
5 Toluol vorgelegt. Die Mischung wurde auf 40°C erwärmt und bei
dieser Temperatur mit 119,9 ml einer 0,24 molaren Lösung von
sec.-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde unter
Rühren mit 425 g Styrol versetzt und innerhalb von 60 min auf 45°C
erwärm. Weitere 3450 g Butadien wurden innerhalb von 39 min bei
10 einer Innentemperatur von 52,5°C zugegeben. Die Mischung wurde
weitere 51 Minuten bei 52,5°C gerührt. Anschließend wurden 2022 g
Styrol zugegeben. Die Temperatur stieg zwischenzeitlich bis auf
56°C an. Nach 93 Minuten wurde der Reaktionsansatz mit 2,2 ml Iso-
propanol abgebrochen und bei einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-%
15 mit 17,2 kg Styrol auf einen Feststoffgehalt von 16,0 Gew.-% ver-
dünnt.

Das Blockcopolymer besaß nach GPC-Analyse eine monomodale
Verteilung. Die jeweiligen S-B-S-Blocklängen betrugen
20 15000/120000/70000 g/mol. Der Restbutadiengehalt war kleiner
als 10 ppm. Nach ¹H-NMR lag der Butadienanteil des Kautschuks
zu 12 % in der 1,2-Vinylform vor. Die Lösungsviskosität einer
5,43%igen Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 28,7 mPas.

25 Herstellung von schlagzähem Polystyrol (HIPS)

Die Beispiele H1 bis H8 wurden kontinuierlich durchgeführt.
Hierfür wurde ein doppelwandiger, 1,9-l-Rührkessel mit einem
Standard-Ankerrührer verwendet. Der Reaktor war für einen Druck
30 von 25 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium für eine
isotherme Polymerisationsführung temperiert. Die Polymerisations-
lösung aus dem Rührkessel wurde in einen gerührten 4 Liter
Turmreaktor weitergefördert, der mit zwei gleich großen Heiz-
zonen versehen war. Der Austrag des Reaktors wurde mit einer
35 10 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Toluol versetzt, über einen
Mischer und anschließend ein auf 240°C beheiztes Rohrstück geführt
und über ein Druckregelventil in einen bei 10 mbar betriebenen
Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer Schnecke aus-
getragen und granuliert.

40

Beispiel H1:

In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 363 g/h Styrol, 653 g/h der Kautschuk-
lösung aus Beispiel K1 und 15,4 g/h einer Retarderlösung
(0,8 molare Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan
im Gew.-Verhältnis 1:4 mit verdünnt) dosiert und bei einer
konstanten Massetemperatur von 90,2°C gerührt.

10 Die Lösung wurde in den Turmreaktor weitergefördert. Die erste Heizzone wurde auf eine Innentemperatur von 121,5°C, die zweite auf 157,9°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit 11 g/h einer 10 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Toluol versetzt und über einen Mischer geführt. Über den Mischer wurde der Polymer-
schmelze 2,5 Gew.-% Mineralöl, bezogen auf das schlagzähe Polystyrol, zugemischt. Anschließend ein auf 240°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen bei 10 mbar betriebenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.

20 Nach kurzer Zeit stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 36,6 Gew.-%. Am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer Umsatz festgestellt.

25 Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von $M_w = 165000$ g/mol und eine Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 2,84; die Verteilung war monomodal. Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol bestimmt.

30 Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiele H2 bis H8

35 Die Beispiele H2 bis H8 wurden analog Beispiel H1 in der gleichen Reaktoranordnung mit den in Tabelle 1 zusammengefaßten Versuchsparametern durchgeführt. Am Austrag der gesamten Reaktoranlage wurde jeweils ein Umsatz über 99% festgestellt.

40 Die Polystyrolmatrix wies in allen Beispielen eine monomodale Verteilung auf. In allen Beispielen wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol bestimmt.

Die Beispiele H3 und H4 stellen Vergleichsversuche dar.

In Beispiel H5 wurde die Polymerschmelze nach dem Austrag aus dem Turmreaktor mit 24 g/h einer Polymerschmelze aus Beispiel H4 gemischt.

5 In Beispiel H6 wurde die Polymerschmelze vor der Zuführung zum Turmreaktor in einem statischen Mischer mit der Kautschuklösung aus Beispiel K4 gemischt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1: Versuchsparameter für die Beispiele H1 bis H8

		Beispiel						
		H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7
Rühr- kessel								
Styrol [g/h]	363	341	380	361	363	369	369	369
Kautschuklösung [g/h]	K1/653	K2/714	K3/661	K5/688	K1/653	K1/669	K1/649	K1/649
Retarderlösung [g/h]	15,4	15,1	12,8	14	15,4	15,4	15,5	15,5
Massetemp. [°C]	90,2	90,5	93,1	93,6	90,2	92	93,5	94
Feststoffgehalt [Gew.-%] am Aus- trag	36,6	35,6	35,6	35,9	36,4	36,5	35,5	35,8
Kautschuklösung / [g/h]					K4/66			
Turm								
1. Zone [°C]	121,5	121	127	122	121,5	122	120	120
2. Zone [°C]	157,9	161	159,5	158,6	157,9	160	160	160
Austrag	Methanollösung (10 Gew.-%) [g/h]	11	13	11	11	11	11	11
Mischer	Abmischung der Schmelze mit Polymerlösung aus Beispiel / [g/h]				H4/24			

Tabelle 2: Eigenschaften der schlagzähnen Polystyrole aus den Beispielen H1 bis H8

	Beispiele							
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8
Polystyrolmatrix M_w [kg/mol]	165	175	174	188	170,5	168	171	172
M_w/M_n	2,84	2,95	2,86	2,98	3,08	3,08	2,92	2,95
Streckspannung [N/mm ²]	32,1	31,3	31,2	29,6	30,5	30,8	29,8	30,5
Glanz* 60°/20° Parallel zu Lasche	91,1/ 62,3	91,8/ 63,2	87,5/ 40,7	74,8/ 28,0	90,1/ 61,3	89,7/ 59,8	88,1/ 60,3	89,5/ 60,7
Reißdehnung [%]	11	17	2,7	25,0	20,0	21,2	15	18
Lochkerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]	4,5	4,7	8,6	14,9	13,5	13,2	12,9	12,6
Schmelzvolumenrate [cm ³ /10 min]	7,6	5,1	4,8	4,6	—	—	6,2	6,4
Wärmeformbeständigkeit Vicat B/50 [°C]	89,0	90,1	93,3	92	91,2	91,4	90,3	90,1
Morphologie	Kapsel	Kapsel	Zellen	Zellen	Kapsel+ Zellen	Kapsel+ Zellen	Kapsel+ Zellen	Kapsel+ Zellen

Patentansprüche

1. Anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol, dadurch gekennzeichnet, daß es eine disperse Weichphase mit Teilchen, die eine Kapselteilchenmorphologie aufweisen, enthält.
- 5 2. Anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die disperse Weichphase zu mindestens 90 Volumenprozent aus Teilchen mit einer Kapselteilchenmorphologie besteht.
- 10 3. Anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die disperse Weichphase aus 95 bis 99 Volumenprozent mit einer Kapselteilchenmorphologie und 1 bis 5 Volumenprozent mit einer Zellteilchenmorphologie besteht.
- 15 4. Mischungen aus anionisch polymerisiertem, schlagzähem Polystyrol nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und anionisch oder radikalisch polymerisiertem, glasklarem oder schlagzähem Polystyrol.
- 20 5. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol gemäß Anspruch 1 oder 2 durch anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymeren und einem anionischen Polymerisationsinitiator, dadurch gekennzeichnet, daß das Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymere einen Styrolblockanteil im Bereich von 40 bis 60 Gew.-% aufweist.
- 25 6. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymere einen Styrolblockanteil im Bereich von 45 bis 55 Gew.-% aufweist.
- 30 7. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymere einen Styrolblock S mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 20000 bis 200000 g/mol und einen Butadienblock B mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 30000 bis 300000 g/mol aufweist.
- 35 8. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymer, das mit einem Alkohol
- 40
- 45

oder Phenol als Kettenabbruchmittel verschlossen wurde, verwendet.

9. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol nach 5 einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein Magnesium-, Aluminium- oder Zinkorganyl als Retarder zugegen ist.
10. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol nach 10 einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein aromatischer Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel verwendet wird.
11. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol nach 15 einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei einem Lösungsmittelanteil von weniger als 40 Gewichtsprozent durchgeführt wird.
12. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol nach 20 einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 300°C eine thermische Vernetzung der Weichphase erfolgt.
13. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol nach 25 einem der Ansprüche 5 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren kontinuierlich in einer Reaktoranordnung aus mindestens einem rückvermischenden und mindestens einem nicht rückvermischenden Reaktor durchgeführt wird.
- 30 14. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol gemäß Anspruch 3 durch anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines anionischen Polymerisationsinitiator und einer Mischung eines Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymeren mit 35 einen Styrolblockanteil im Bereich von 40 bis 60 Gew.-% und einem Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymeren mit einem Gesamtstyrolgehalt im Bereich von 5 bis 75 Gewichtsprozent.
15. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol gemäß Anspruch 3 durch Mischen eines schlagzähnen Polystyrols gemäß 40 Anspruch 2 mit mehr als 95 bis 100 Volumenprozent mit einer Kapselteilchenmorphologie und einem schlagzähnen Polystyrol mit einer Zellteilchenmorphologie.
- 45 16. Verwendung von schlagzähem Polystyrol oder Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

17. Fasern, Folien und Formkörper, hergestellt aus schlagzähem
Polystyrol nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 01/04960A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F287/00 C08F279/02 C08L51/04 C08L53/02 C08L25/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 05197 A (BASF AG ;LOTH WOLFGANG (DE); KNOLL KONRAD (DE); GAUSEPOHL HERMANN) 13 February 1997 (1997-02-13) * Ansprüche 1-6 ; Seite 5, Zeile 1-15 ; Seite 6, Zeile 1 - Seite 9, Zeile 11 ; Seite 9, Zeile 41 - Seite 11, Zeile 15 ; Ansprüche ; Seite 2, Zeile 32 - Seite 3, Zeile 36 *	1-17
X	US 4 493 922 A (ECHTE ADOLF ET AL) 15 January 1985 (1985-01-15)	1-7, 9-11,13, 15-17
Y	* Anspruch 1 ; Spalte 1, Zeile 56 - Spalte 2, Zeile 62 ; Beispiele *	8,12,14
	----- -/-	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is used to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 July 2001

Date of mailing of the international search report

19/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 01/04960

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 09 031 A (BASF AG) 23 September 1993 (1993-09-23) * Ansprüche 1-6 ; Seite 3, Zeile 9 - Seite 4, Zeile 10 ; Seite 4, Zeile 27 - Seite 5, Zeile 6 ; Beispiele * ---	1-13, 15-17
X	US 5 334 658 A (BLUMENSTEIN UWE ET AL) 2 August 1994 (1994-08-02) * Ansprüche 1-12 ; Spalte 1, Zeile 6-13 ; Spalte 2, Zeile 20 - Spalte 3, Zeile 15 ; Spalte 3, Zeile 31-49 ; Spalte 3, Zeile 24-30 ; Beispiele * column 3, line 3-15 ---	1-4, 15-17
X	WO 99 23157 A (DOW CHEMICAL CO) 14 May 1999 (1999-05-14) * Ansprüche 1-16 ; Seite 2, Zeile 24 - Seite 3, Zeile 12 ; Seite 4, Zeile 6-14 * page 1, line 31 -page 2, line 16 ---	1-4, 15-17
Y	WO 99 23157 A (DOW CHEMICAL CO) 14 May 1999 (1999-05-14) * Ansprüche 1-16 ; Seite 2, Zeile 24 - Seite 3, Zeile 12 ; Seite 4, Zeile 6-14 * page 1, line 31 -page 2, line 16 ---	5-14
X	WO 98 52985 A (CHEVRON CHEM CO) 26 November 1998 (1998-11-26) * Ansprüche 1-20 ; Seite 7, Zeile 7-21 ; Seite 9, Zeile 16-19 * page 10, line 10-16 ---	1-3, 15-17
X	WO 95 06686 A (DOW CHEMICAL CO) 9 March 1995 (1995-03-09) claims 1-17 ---	1,2, 15-17
Y	WO 99 67308 A (GAUSEPOHL HERMANN ;BASF AG (DE); DESBOIS PHILIPPE (DE); SCHADE CHR) 29 December 1999 (1999-12-29) * Ansprüche 1-14 ; Seite 2, Zeile 35 - Seite 6, Zeile 6 ; Beispiele * ---	8,12,14
Y	WO 98 07766 A (GAUSEPOHL HERMANN ;BASF AG (DE); LAETSCH STEFAN (DE); FISCHER WOLF) 26 February 1998 (1998-02-26) * Ansprüche 1-10 ; Zusammenfassung ; Seite 3, Zeile 30 - Seite 9, Zeile 20 ; Beispiele * ---	5-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/04960

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9705197 A	13-02-1997	DE	19527577 A	30-01-1997
US 4493922 A	15-01-1985	DE	3035570 A	06-05-1982
		CA	1194247 A	24-09-1985
		DE	3168499 D	07-03-1985
		EP	0048389 A	31-03-1982
DE 4209031 A	23-09-1993	NONE		
US 5334658 A	02-08-1994	DE	4018230 A	12-12-1991
		DE	59106889 D	21-12-1995
		EP	0460541 A	11-12-1991
		ES	2078993 T	01-01-1996
		JP	4226145 A	14-08-1992
WO 9923157 A	14-05-1999	AU	9475498 A	24-05-1999
		EP	1025163 A	09-08-2000
		US	6221471 B	24-04-2001
WO 9852985 A	26-11-1998	US	5985997 A	16-11-1999
		AU	6791998 A	11-12-1998
		CN	1256699 T	14-06-2000
		EP	0983308 A	08-03-2000
WO 9506686 A	09-03-1995	US	5428106 A	27-06-1995
		AT	159266 T	15-11-1997
		AU	678050 B	15-05-1997
		AU	7555194 A	22-03-1995
		BR	9407574 A	16-07-1996
		CA	2170898 A	09-03-1995
		CN	1132517 A	02-10-1996
		DE	69406300 D	20-11-1997
		DE	69406300 T	23-04-1998
		DK	716664 T	02-06-1998
		EP	0716664 A	19-06-1996
		ES	2107857 T	01-12-1997
		HK	1004068 A	13-11-1998
		JP	8511298 T	26-11-1996
		SG	52454 A	28-09-1998
		US	5491195 A	13-02-1996
WO 9967308 A	29-12-1999	DE	19828104 A	30-12-1999
		AU	2719199 A	23-08-1999
		AU	4776199 A	10-01-2000
		CN	1289345 T	28-03-2001
		WO	9940135 A	12-08-1999
		EP	1053266 A	22-11-2000
		EP	1095078 A	02-05-2001
WO 9807766 A	26-02-1998	DE	19633273 A	26-02-1998
		DE	19633272 A	26-02-1998
		DE	19721403 A	26-11-1998
		CN	1231679 A	13-10-1999
		DE	59702613 D	14-12-2000
		WO	9807765 A	26-02-1998
		EP	0918805 A	02-06-1999
		EP	0918806 A	02-06-1999
		ES	2152706 T	01-02-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No

PCT/EP 01/04960

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9807766 A		JP 2000516286 T	05-12-2000

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/04960

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F287/00 C08F279/02 C08L51/04 C08L53/02 C08L25/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräststoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräststoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationales Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	WO 97 05197 A (BASF AG ;LOTH WOLFGANG (DE); KNOLL KONRAD (DE); GAUSEPOHL HERMANN) 13. Februar 1997 (1997-02-13) * Ansprüche 1-6 ; Seite 5, Zeile 1-15 ; Seite 6, Zeile 1 - Seite 9, Zeile 11 ; Seite 9, Zeile 41 - Seite 11, Zeile 15 ; Ansprüche ; Seite 2, Zeile 32 - Seite 3, Zeile 36 *	1-17
X	US 4 493 922 A (ECHTE ADOLF ET AL) 15. Januar 1985 (1985-01-15)	1-7, 9-11,13, 15-17
Y	* Anspruch 1 ; Spalte 1, Zeile 56 - Spalte 2, Zeile 62 ; Beispiele *	8,12,14
-/-		

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prinzipiellspruch zweiteilhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder da aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prinzipiellsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prinzipiellsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiells oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *8* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

6. Juli 2001

19/07/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, A

INTERNATIONALER suchENBERICHT

mationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/04960

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 42 09 031 A (BASF AG) 23. September 1993 (1993-09-23) * Ansprüche 1-6 ; Seite 3, Zeile 9 - Seite 4, Zeile 10 ; Seite 4, Zeile 27 - Seite 5, Zeile 6 ; Beispiele *	1-13, 15-17
X	US 5 334 658 A (BLUMENSTEIN UWE ET AL) 2. August 1994 (1994-08-02) * Ansprüche 1-12 ; Spalte 1, Zeile 6-13 ; Spalte 2, Zeile 20 - Spalte 3, Zeile 15 ; Spalte 3, Zeile 31-49 ; Spalte 3, Zeile 24-30 ; Beispiele * Spalte 3, Zeile 3-15	1-4, 15-17
X	WO 99 23157 A (DOW CHEMICAL CO) 14. Mai 1999 (1999-05-14)	1-4, 15-17
Y	* Ansprüche 1-16 ; Seite 2, Zeile 24 - Seite 3, Zeile 12 ; Seite 4, Zeile 6-14 * Seite 1, Zeile 31 -Seite 2, Zeile 16	5-14
X	WO 98 52985 A (CHEVRON CHEM CO) 26. November 1998 (1998-11-26) * Ansprüche 1-20 ; Seite 7, Zeile 7-21 ; Seite 9, Zeile 16-19 * Seite 10, Zeile 10-16	1-3, 15-17
X	WO 95 06686 A (DOW CHEMICAL CO) 9. März 1995 (1995-03-09) Ansprüche 1-17	1,2, 15-17
Y	WO 99 67308 A (GAUSEPOHL HERMANN ;BASF AG (DE); DESBOIS PHILIPPE (DE); SCHADE CHR) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) * Ansprüche 1-14 ; Seite 2, Zeile 35 - Seite 6, Zeile 6 ; Beispiele *	8,12,14
Y	WO 98 07766 A (GAUSEPOHL HERMANN ;BASF AG (DE); LAETSCH STEFAN (DE); FISCHER WOLF) 26. Februar 1998 (1998-02-26) * Ansprüche 1-10 ; Zusammenfassung ; Seite 3, Zeile 30 - Seite 9, Zeile 20 ; Beispiele *	5-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/04960

Im Recherchenbericht angetführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9705197 A	13-02-1997	DE 19527577 A	30-01-1997
US 4493922 A	15-01-1985	DE 3035570 A CA 1194247 A DE 3168499 D EP 0048389 A	06-05-1982 24-09-1985 07-03-1985 31-03-1982
DE 4209031 A	23-09-1993	KEINE	
US 5334658 A	02-08-1994	DE 4018230 A DE 59106889 D EP 0460541 A ES 2078993 T JP 4226145 A	12-12-1991 21-12-1995 11-12-1991 01-01-1996 14-08-1992
WO 9923157 A	14-05-1999	AU 9475498 A EP 1025163 A US 6221471 B	24-05-1999 09-08-2000 24-04-2001
WO 9852985 A	26-11-1998	US 5985997 A AU 6791998 A CN 1256699 T EP 0983308 A	16-11-1999 11-12-1998 14-06-2000 08-03-2000
WO 9506686 A	09-03-1995	US 5428106 A AT 159266 T AU 678050 B AU 7555194 A BR 9407574 A CA 2170898 A CN 1132517 A DE 69406300 D DE 69406300 T DK 716664 T EP 0716664 A ES 2107857 T HK 1004068 A JP 8511298 T SG 52454 A US 5491195 A	27-06-1995 15-11-1997 15-05-1997 22-03-1995 16-07-1996 09-03-1995 02-10-1996 20-11-1997 23-04-1998 02-06-1998 19-06-1996 01-12-1997 13-11-1998 26-11-1996 28-09-1998 13-02-1996
WO 9967308 A	29-12-1999	DE 19828104 A AU 2719199 A AU 4776199 A CN 1289345 T WO 9940135 A EP 1053266 A EP 1095078 A	30-12-1999 23-08-1999 10-01-2000 28-03-2001 12-08-1999 22-11-2000 02-05-2001
WO 9807766 A	26-02-1998	DE 19633273 A DE 19633272 A DE 19721403 A CN 1231679 A DE 59702613 D WO 9807765 A EP 0918805 A EP 0918806 A ES 2152706 T	26-02-1998 26-02-1998 26-11-1998 13-10-1999 14-12-2000 26-02-1998 02-06-1999 02-06-1999 01-02-2001

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Aub 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/04960

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9807766 A	JP 2000516286 T		05-12-2000

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)